

А.А. Ситников, д-р техн. наук, В.И. Яковлев, канд. техн. наук,
В.Д. Гончаров, канд. техн. наук, А.А. Попова, Барнаул, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

У роботі досліджені морфологія й формування певного рельєфу поверхні (шорсткості) кальцій-фосфатних покриттів на титанову основу. Встановлено, що є можливість керування шорсткістю напильної поверхні шляхом зміни вихідного гранулометричного складу порошкових сумішей гідроксіапатита кальцію.

В работе исследована морфология и формирование определенного рельефа поверхности (шероховатости) кальций-фосфатных покрытий на титановую основу. Установлено, что имеется возможность управления шероховатостью напыленной поверхности путем изменения исходного гранулометрического состава порошковых смесей гидроксиапатита кальция.

A.A. SITNIKOV, V.I. JAKOVLEV, V.D. GONCHAROV, A.A. POPOVA

RESEARCH OF MORPHOLOGY AND FORMATION OF THE SURFACE RELIEF OF
DETONATION COVERINGS ON THE BASIS OF CALCIUM HYDROXYAPATITE

In work the morphology and formation of a certain relief of a surface (roughness) calcium-phosphatic of coverings on a titanic basis is investigated. It is established that there is a possibility of management of a roughness of the raised dust surface by change initial components structure of powder mixes of a hydroxyapatite of calcium.

Бурное развитие нанотехнологий не обошло стороной и медицинские имплантаты. В настоящее время разработаны методы интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлических материалов, в том числе титана и титановых сплавов. Формирование однородной ультрамелкозернистой структуры и наноструктуры в титане позволило получить материал с высокими механическими свойствами, соответствующими титановым сплавам медицинского назначения. Чистый титан не содержит легирующих вредных для организма элементов. При этом не меняется элементный и фазовый состав и наноструктурный титан может быть успешно применен в медицинской практике. Для остеointеграции биологических тканей на поверхность изделий из титана наносят кальцийфосфатные покрытия (аморфные, нанокристаллические и кристаллические), что позволяет придать изделию (имплантату) необходимые эксплуатационные свойства без изменения его природы и структуры.

Основные требования, предъявляемые к биопокрытиям, – улучшенная биосовместимость, пористость, шероховатость, способствующая интеграции с костной тканью, химическая и фазовая стабильность [1, 2].

Так, в мировой стоматологической практике применяются имплантаты с поверхностью SLA, полученной пескоструйной обработкой и протравливанием кислотой; имплантаты с поверхностью Osseotite, полученной двукратным протравливанием; имплантаты с анодированной поверхностью TiUnite и др.

Однако, предлагаемые технологии создания биосовместимых покрытий дентальных имплантатов не всегда удовлетворяют в полной мере современным медицинским требованиям, в связи с чем идет поиск новых технологических решений формирования биосовместимой шероховатой поверхности на имплантатах, обеспечивающей надежную интеграцию имплантата с костной тканью.

Морфология покрытий и их шероховатость играют важную роль при формировании покрытий медицинского назначения. Согласно [3-4] оптимальным требованием медиков являются 4-5 класс шероховатости (ГОСТ 2789-73), что позволяет в условиях специфического микроокружения позволяет родоначальным стромальным клеткам дифференцироваться в соединительную и жировую ткани. Известно, что на успех остеоинтеграции также влияет пористая структура, которая способствует интенсивному врастанию костной ткани в поверхность имплантата, что обеспечивает его надежную фиксацию [3-4]. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что на остеоинтеграцию также влияет и фазовый состав покрытий. Наличие резорбируемых кальций-фосфатных соединений инициирует рост костной ткани, что ускоряет процесс остеоинтеграции. Не смотря на многочисленные исследования в этой области, на сегодня нет четкого представления о том, каким параметрами должна обладать идеальная поверхность имплантата. В связи с чем при разработки новых покрытий необходима их полная аттестация (исследования морфологии, шероховатости, фазового состава и т.д.). Это позволит выявить влияние указанных параметров разрабатываемых покрытий на биологические их биологические свойства и установить механизмы успешной остеоинтеграции.

Целью данной работы является исследование морфологии и формирования определенного рельефа (шероховатости) путем нанесения кальций-фосфатных покрытий, на основе гидроксиапатита кальция (ГА) на титановую основу методом детонационного напыления. Размер напыляемых частиц биосовместимого материала варьировался в диапазоне фракции 1-10 мкм, 1- 30 мкм, 50-300 мкм.

Для нанесения кальций-фосфатных покрытий использовалась установка детонационно-газового напыления порошковых материалов «Катунь-М». В качестве подложек использовались титановые пластины размером 20×20×3 мм.

Для очистки поверхности титана от различных загрязнений, и создания шероховатой поверхности на первом этапе применялась пескоструйная воздушно-абразивная обработка с использованием пескоструйного аппарата пневматического действия АПС-22. В качестве абразивного материала использовался порошок окиси алюминия Al_2O_3 мелкой (80-125 мкм) и крупной (200-800 мкм) фракций.

Исследования морфологии поверхности после пескоструйной обработки методом растровой электронной микроскопии показали, что поверхность имеет ярковыраженный рельеф (рис 1 а). Глубина впадин рельефа зависит от вида абразивного материала и размера его зерна. При этом в случае использования корундового шлифпорошка шероховатость поверхности титана оказывается следующей: $Ra < 1$ мкм (7 класс по ГОСТ 2789-73) и $1,6$ мкм $< Ra < 2,5$ мкм (6 класс) соответственно. Применение в качестве абразивного материала шлифзерна корунда позволяет повысить шероховатость поверхности до $Ra > 2,5$ мкм (5 класс), тем самым получить шероховатость соответствующую требованиям медиков.

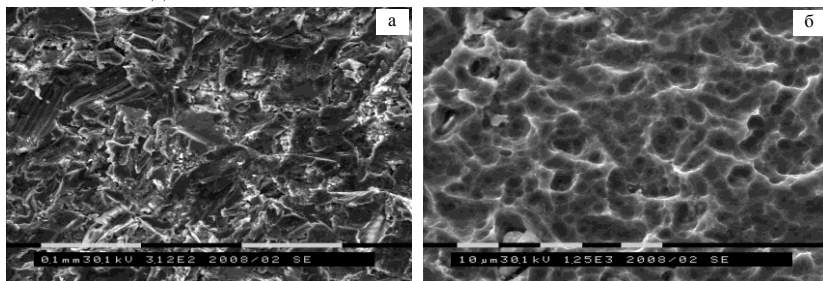


Рисунок 1 – РЭМ- изображения поверхности титана а – после пескоструйной обработки абразивным материалом (корунд), б – после последующего кислотного травления

Следующим этапом обработки поверхности было химическое протравливание в кислотном травителе на основе соляной и серной кислоты, которое позволило очистить поверхность и сформировать высокопористую структуру (30-50%) с размерами пор 2-5 мкм (рис 1 б). После пескоструйной обработки и химического протравливания для очистки поверхности образцы помещались в ультразвуковую мойку Elmasonic 515H.

На рис. 2 приведены типичные РЭМ-изображение покрытия на основе гидроксиапатита, нанесенного детонационно-газовым методом. Видно, что покрытия, имеют ярковыраженный рельеф, характер которого не меняется при проведении предварительной пескоструйной обработки (рис.2 а, б), шероховатость (Ra) составляет 3,5-3,95 мкм при напылении частиц гидроксиапатита мелкой фракции (1-10 мкм). Покрытия состоят из частиц гидроксиапатита (рис.2 в), наблюдаются поры, которые формируются при оплавлении частиц (рис. 2г).

Из практики детонационного напыления известно, что степень пластической деформации частички составляет примерно 1/10 от начального диаметра частицы. Таким образом для частицы диаметром 100 мкм толщина единичного сплэта будет составлять примерно 10 мкм и уровень шероховатости поверхности будет величиной такого же порядка. Следовательно, изменяя дисперсный состав частиц порошка для напыления, мы можем управлять параметром шероховатости.

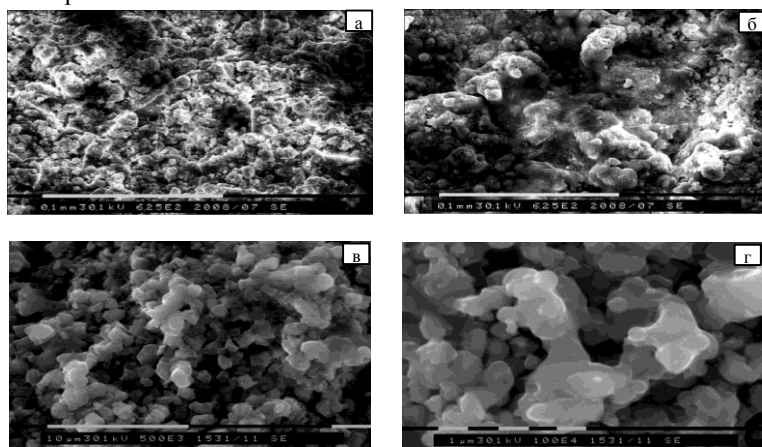


Рисунок 2 – РЭМ-изображение покрытия на основе гидроксиапатита, нанесенного детонационно-газовым методом: а, в – без пескоструйной обработки; б, г – после пескоструйной обработки

Исследования рельефа поверхности покрытий, нанесенных детонационно-газовым методом показало, что он зависит от размера напыляемых частиц. Так при распылении частиц фракции 1-10 мкм шероховатость поверхности покрытий составляет 3,5 мкм по Ra, что соответствует 5 классу шероховатости. При увеличении размера частиц до диапазона 1- 30 мкм наблюдается рост значений шероховатости до 4,72 мкм, а при напылении частиц гидро-

ксиапатита размером 50-300 мкм шероховатость достигает 6, 24 мкм, что соответствует 4 классу.

Таким образом, на основе полученных данных сделан вывод о том, что имеется возможность регулирования шероховатостью напыленной поверхности исходным гранулометрическим составом порошковых смесей гидроксиапатита кальция. Было установлено, что увеличение размера частиц гидроксиапатита до 50-300 мкм приводит к повышению шероховатости до 6,24 мкм. Достигнув оптимального рельефа поверхности детонационных покрытий можно добиться роста костной ткани до 100%.

Предварительная обработка поверхности титановой подложки, включающая пескоструйную обработку и химическое травление, позволяет сформировать высокопористую поверхность (30-45%) с шероховатостью ($R_a > 2,5$ мкм, 5 класс) подложки, но существенно не влияет на формирование рельефа поверхности детонационных покрытий из гидроксиапатита кальция. В полученных покрытиях наблюдаются поры, которые формируются при оплавлении частиц покрытия.

Полученные покрытия представляют интерес для использования в медицинской практике в качестве биопокрытий на титановых имплантатах, которые в настоящее время проходят клинические испытания.

Список использованных источников: 1. Tsui Y. C., Doyle C et al. Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 – p. 2015-2029. 2. Matsuura T., Hosokawa R. et al. Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium // *Biomaterials*. – 2000. – № 21 – p. 1121-1127. 3. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. – 384 с. 4. Хлусов И.А., Карлов и др. Остеогенный потенциал мезенхимальных стволовых клеток костного мозга in situ: роль физико-химических свойств искусственных поверхностей // *Клеточные технологии в биологии и медицине*. – 2005. – № 3. – С.164-173.

Поступила в редколлегию 14.03.2011

Bibliography (transliterated): 1. Tsui Y. C., Doyle C et al. Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates // *Biomaterials*. – 1998. – № 19 – p. 2015-2029. 2. Matsuura T., Hosokawa R. et al. Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium // *Biomaterials*. – 2000. – № 21 – p. 1121-1127. 3. Tushinskij L.I. Metody issledovaniya materialov: Struktura, svojstva i processy naneseniya neorganicheskikh pokrytij. – М.: Mir, 2004. – 384 s. 4. Hlусov I.A., Karlov i dr. Osteogennyj potencial mezenhimal'nyh stvolovyh kletok kostnogo mozga in situ: rol' fiziko-himicheskikh svojstv iskusstvennyh poverhnostej // *Kletochnye tehnologii v biologii i medicine*. – 2005. – № 3. – S.164-173.